

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



# Continous process for preparing organoalkoxysiloxanes

**Patent number:** EP1205505  
**Publication date:** 2002-05-15  
**Inventor:** STANDKE BURKHARD DR (DE); HORN MICHAEL DR (DE)  
**Applicant:** DEGUSSA (DE)  
**Classification:**  
- international: C08G77/06; C07F7/08  
- european: C07F7/08D4K  
**Application number:** EP20010122999 20010926  
**Priority number(s):** DE20001056343 20001114

## Also published as:

US2002086907 (A1)  
JP2002193980 (A)  
EP1205505 (A3)  
DE10056343 (A1)

## Cited documents:

GB674137  
US3792071  
US4506087  
EP0650968  
US4226793

## Abstract of EP1205505

Preparation of organoalkoxy siloxanes involves mixing at least one organotrichlorosilane, water and alcohol with simultaneous removal of hydrogen chloride and passage of the crude product following an average residence time of 0.5-180 minutes to a reaction-distillation column at 50-200 degrees C to separate volatile components as an overhead product and yield the organoalkoxysiloxanes at the sump product. Preparation of organoalkoxy siloxanes of formula (I) involves:

(I) involves:

(A) mixing:

(1) at least one organotrichlorosilane, optionally mixed with tetrachlorosilane;

(2) water; and

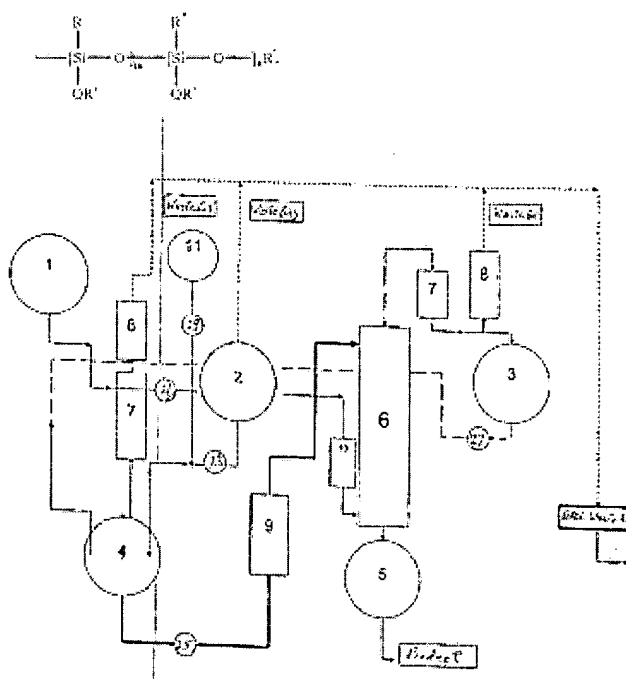
(3) alcohol in a molar ratio of (A1):(A2):(A3) of 1:0.59-0.95:0.5:100 respectively at 0-150 degrees C with simultaneous removal of hydrogen chloride from the system and passage of the crude product following an average residence time of 0.5-180 minutes to (B) a reaction-distillation column at 50-200 degrees C to separate volatile components as an overhead product and yield the organoalkoxysiloxanes at the sump product.

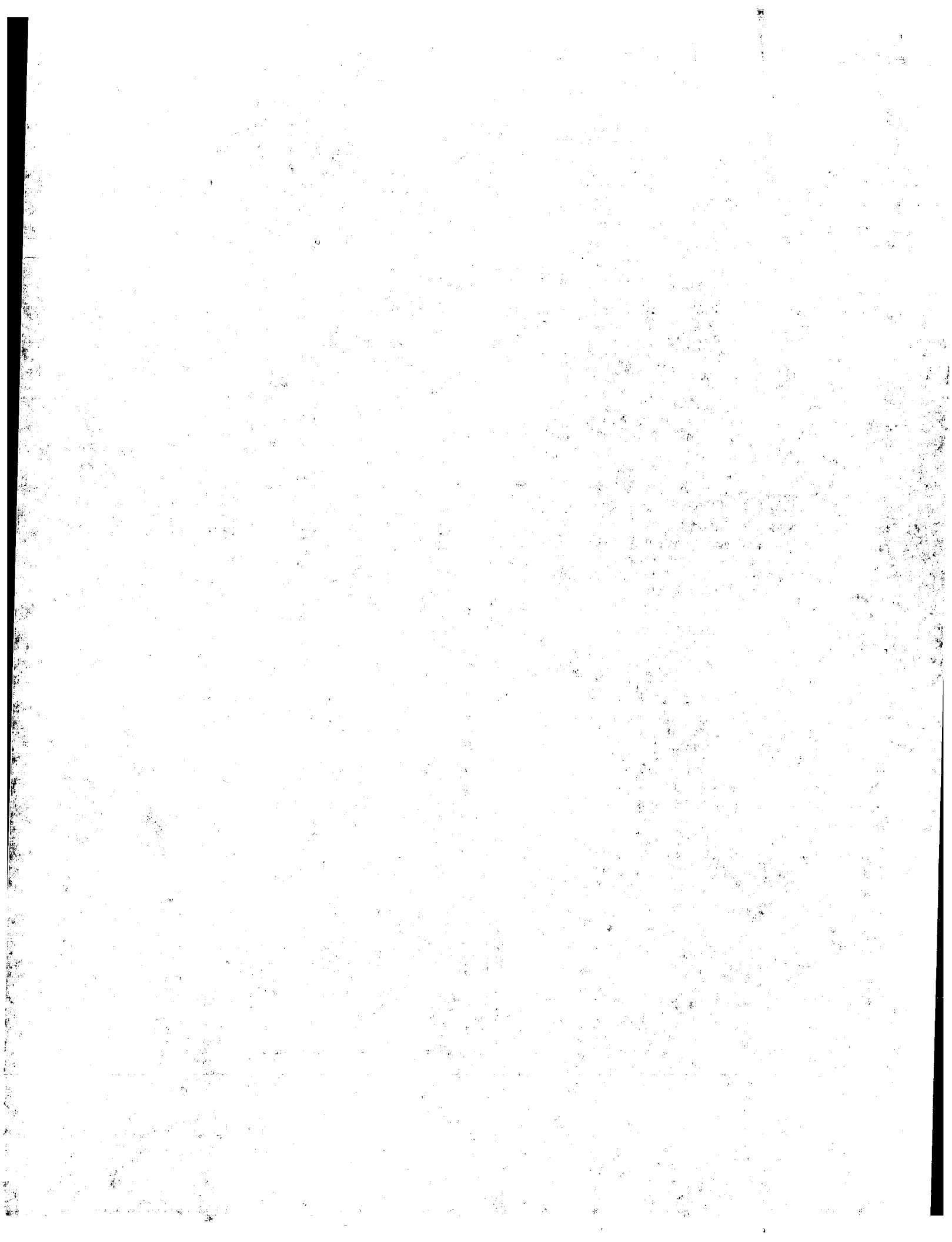
R, R'' = methyl, ethyl, vinyl, n-propyl, i-propyl, gamma -chloropropyl, n-butyl, i-butyl, n-pentyl, i-pentyl, n-hexyl, n-heptyl, i-heptyl, n-octyl, i-octyl, hexadecyl, octadecyl or alkoxy;

R' = methyl or ethyl;

n, m = 0-20; and

n+m = at least 2.





(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 1 205 505 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
15.05.2002 Patentblatt 2002/20

(51) Int Cl.7: **C08G 77/06, C07F 7/08**

(21) Anmeldenummer: **01122999.4**

(22) Anmeldetag: **26.09.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder: **Degussa AG**  
**40474 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Standke, Burkhard, Dr.**  
**79540 Lörrach (DE)**  
• **Horn, Michael, Dr.**  
**79618 Rheinfelden (DE)**

(30) Priorität: **14.11.2000 DE 10056343**

**(54) Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Organoalkoxysiloxanen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein spezielles Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Gemischs von Organoalkoxysiloxanen, ausgehend von (i) einem Organotrichlorsilan oder einem Gemisch von Organotrichlorsilanen oder einem Gemisch aus mindestens einem Organotrichlorsilan und Tetrachlorsilan, (ii)

Wasser und (iii) Alkohol.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Gemische von Organoalkoxysiloxanen, die nach dem kontinuierlichen Verfahren erhältlich sind sowie die Verwendung solcher Gemische.

**EP 1 205 505 A2**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Organoalkoxysiloxanen, Gemische von Organoalkoxysiloxanen, die nach diesem Verfahren erhältlich sind, sowie die Verwendung solcher Gemische.

[0002] Es ist lange bekannt, ein Organoalkoxysilan durch Veresterung eines Organochlorsilans mit einem Alkohol herzustellen.

[0003] Es ist ferner bekannt, Orthokieselsäuretetraalkylester oder deren Oligomere durch Veresterung aus Tetrachlorsilan oder aus oligomeren Chlorsiloxanen herzustellen DE 27 44 726 C2. Bei diesem Verfahren kann gleichzeitig mit der Veresterung oder im Anschluß an die Veresterung eine Oligomerisierung durch definierte Wasserzusätze durchgeführt werden.

[0004] Aufgrund des unterschiedlichen Hydrolyse- bzw. Kondensationsverhaltens von monomerem Edukt und den dabei entstehenden Folgeprodukten ist die Reaktionsführung zur gezielten Herstellung oligomerer Kieselsäureester äußerst schwierig, insbesondere wenn angestrebt ist, Veresterung, Hydrolyse und Kondensation gleichzeitig bzw. kontinuierlich und großtechnisch zu betreiben.

[0005] Darüber hinaus sollen so erhaltene Systeme möglichst lagerstabil sein, d. h., ihre physikalischen sowie chemischen Eigenschaften, wie Oligomerenverteilung und Viskosität, möglichst lange beizubehalten.

[0006] DE 28 09 871 C2 offenbart ein Verfahren zur partiellen Hydrolyse von Orthokieselsäure-tetra-(alkoxyalkyl)-ester, wobei man die Gesamtmenge an Wasser, die zur gezielten Teilhydrolyse erforderlich ist, bereits zu Beginn der Umsetzung mit dem Ester vermischt.

[0007] EP 0 518 057 lehrt ein Verfahren zur gezielten Herstellung von Organoalkoxysilanen durch Kondensation oder Cokondensation von Vinyl- und/oder Alkylalkoxysilanen in Gegenwart eines Katalysators, wobei die berechnete Wassermenge in Lösung der 0,2- bis 8fachen Gewichtsmenge an Methanol oder Ethanol eingesetzt wird.

[0008] Ferner beschreibt EP 0 814 110 A1 (O.Z. 5063) ein Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von C<sub>3</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkyltrialkoxysiloxanen durch gezielte Kondensation entsprechender Alkylalkoxysilane in Gegenwart von Chlorwasserstoff (HCl), wobei man mehr als 1 Mol Wasser pro Mol Silicium zur Hydrolyse bzw. Kondensation des Alkoxysilans verwendet.

[0009] EP 0 579 453 A2 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Alkylalkoxysiloxanen, insbesondere auf Basis von Isobutyltrimethoxysilan (IBTMO), wobei für die gezielte Hydrolyse 0,1 bis 0,6 Mol Wasser pro Mol Alkoxysilan eingesetzt werden. Hierbei entstehen alkoholhaltige Gemische, die einen hohen Anteil an Silanmonomer, d. h. Edukt enthalten, wodurch das Produkt bei Applikation einen hohen Anteil an flüchtigem Monomer aufweist und darüber hinaus einen niedrigen Flammpunkt besitzt.

[0010] Weiterhin ist aus J. Organometallic Chem. Bd. 489 (1995) eine diskontinuierliche Methode zur Hydrolyse von Isopropyltrimethoxysilan zu entnehmen.

[0011] US 5 112 393 (= WO 92/06101) offenbart lösemittelfreie Organoalkoxysiloxane mit 2 bis 9 Si-Einheiten zur wasserabweisenden Ausstattung von mineralischen Baustoffen, wobei dem Siloxan zur Verbesserung der abweisenden Eigenschaften fluororganische Verbindungen zugesetzt werden können. Als Organogruppen sind dem US-Patent 5 112 393 u. a. C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl/Cycloalkyl/Arylalkyl/Alkaryl oder deren Mischungen, ferner olefinische bzw. mit Heteroatomen oder Fluoratom substituierte Organogruppen zu entnehmen. Insbesondere werden Siloxane mit C<sub>4</sub>-bis C<sub>8</sub>-Alkylgruppen und einem Oligomerisierungsgrad von 2 bis 4 hervorgehoben, wobei 1,3-di-n-Octyl-1,1,3,3-tetraethoxydisiloxan und 1,3-di-n-Octyl-1,1,3,3-tetraethoxydisiloxan als bevorzugt herausgestellt werden. Auch deren Herstellung erfolgt diskontinuierlich. Darüber hinaus ist die gezielte Herstellung dieser Disiloxane aufwendig und teuer.

[0012] Weiterhin ist aus US 5 543 173 eine Methode zur gezielten Hydrolyse von Alkoxysilanen bekannt, wobei das Produkt einen erheblichen Anteil an Hydrolysealkohol bzw. deutliche Mengen an Lösemittel, wie Toluol, Methylisobutylketon (MIBK), aufweist. Als Edukte offenbart US 5 543 173 Organoalkoxysilane mit Organogruppen, wie Aminoalkyl, Diaminoalkyl, beispielsweise N-2-Aminoethyl-3-aminopropyl, Vinyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Butyl, insbesondere Octyl, Halogenalkyl, Methacryloxyalkyl oder Mercaptoalkyl. Auch hier werden Alkoxysilane eingesetzt, die in einem gesonderten Verfahren durch Veresterung der jeweiligen Chlorsilane mit einem Alkohol erhältlich sind. Solche diskontinuierlichen, über mehrere Verarbeitungsstufen durchgeführte Verfahren sind in der Regel aufwendig und kostenintensiv.

[0013] Es ist ferner hervorzuheben, daß jedes solcher Organoalkoxysilane einschließlich entsprechender oligomerer Siloxane ein anderes Hydrolyse- bzw. Kondensationsverhalten besitzt und daher auch die Durchführung solcher Verfahren im Produktionsmaßstab erheblich erschwert.

[0014] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein möglichst wirtschaftliches Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Organoalkoxysiloxanen bereitzustellen.

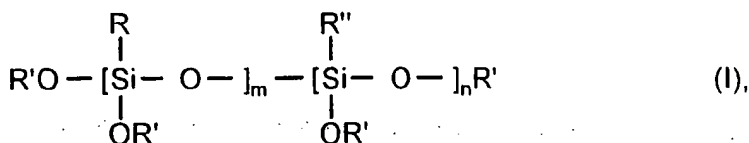
[0015] Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

[0016] Überraschenderweise wurde gefunden, daß man in einfacher und wirtschaftlicher Weise Organoalkoxysiloxane aus einem Organochlorsilan oder aus einem Gemisch von Chlorsilanen, einer definierten Menge Wasser und

einem Alkohol in einem kontinuierlichen Verfahren herstellen kann, wenn man in einer ersten Verfahrensstufe, beispielsweise einem Rührkessel oder einer Reaktionskolonne, die Komponenten (i) Organotrichlorsilan oder ein Gemisch aus Organotrichlorsilanen, vorzugsweise Alkyltrichlorsilane, insbesondere n-Propyltrichlorsilan und/oder Vinyltrichlorsilan, oder ein Gemisch aus mindestens einem Organotrichlorsilan und Tetrachlorsilan, (ii) Wasser, geeigneterweise vollentsalztes Wasser, und (iii) Alkohol, vorzugsweise Methanol und/oder Ethanol, in einem molaren Verhältnis (i) : (ii) : (iii) von 1 : (0,59 bis 0,95) : (0,5 bis 100), vorzugsweise 1 : ( $\geq 0,6$  bis 0,9) : (1 bis 3), besonders vorzugsweise 1 : (0,65 bis 0,85) : (1 bis 3), vorteilhaft unter Durchmischung, zusammenbringt, bei einer Temperatur von 0 bis 150°C, vorzugsweise von 20 bis 70 °C, besonders bevorzugt bei 40 bis 60 °C, reagieren läßt, gleichzeitig über die Gasphase HCl aus dem System entfernt (Abgas) und das Rohprodukt nach einer mittleren Verweilzeit von 0,5 bis 180 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Minuten, besonders vorzugsweise 4 bis 30 Minuten, gegebenenfalls über einen Vorwärmer, in die Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe überführt, um die Reaktion auf der Kolonne zu vervollständigen, vorzugsweise dabei eine zusätzliche, d. h. weitere Menge an Alkohol in einem molaren Verhältnis (i) : (iii) von 1 : (0,1 bis 100), vorzugsweise 1 : (0,5 bis 10), besonders vorzugsweise 1 : (1 bis 3), einspeist, hier als Kopfprodukt Alkohol und HCl abführt und die Organoalkoxysiloxane als Sumpfprodukt, d. h. als Konzentrat in Form eines Gemischs, gewinnt, wobei man in der ersten Stufe die Edukte in einer Menge aufgibt, wie man Produkt aus der zweiten Stufe entnimmt bzw. Abgas, wie HCl und geringe Mengen an Chloralkyl, abführt. Die Sumpftemperatur der Reaktions-Destillationskolonne beträgt geeigneterweise 50 bis 200 °C, vorzugsweise 100 bis 180 °C, besonders vorzugsweise 150 bis 170 °C.

**[0017]** Nach dem vorliegenden Verfahren kann man in einfacher und besonders wirtschaftlicher Weise Organoalkoxysiloxangemische vorteilhaft in kontinuierlicher Fahrweise herstellen. Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren für die großtechnische Anwendung geeignet.

**[0018]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Gemisches von Organoalkoxysiloxanen der allgemeinen Formel I



worin Gruppen R und R'' gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, Vinyl, n-Propyl, i-Propyl,  $\gamma$ -Chlorpropyl, n-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Heptyl, i-Heptyl, n-Octyl, i-Octyl, Hexadecyl, Octadecyl oder Alkoxy, d. h. beispielsweise Methoxy oder Ethoxy, bedeuten, R' eine Methyl- oder Ethylgruppe oder gegebenenfalls ein Wasserstoffatom darstellt, n und m gleich oder verschieden sind und eine Zahl von 0 bis 20 darstellen, mit der Maßgabe  $(n+m) \geq 2$ ,

indem man in einer ersten Verfahrensstufe die Komponenten (i) Organotrichlorsilan oder ein Gemisch aus Organotrichlorsilanen oder ein Gemisch aus mindestens einem Organotrichlorsilan und Tetrachlorsilan, (ii) Wasser und (iii) Alkohol, in einem molaren Verhältnis (i) : (ii) : (iii) von 1 : (0,59 bis 0,95) : (0,5 bis 100) zusammenbringt, bei einer Temperatur von 0 bis 150 °C reagieren läßt, gleichzeitig Chlorwasserstoff aus dem System entfernt und Rohprodukt nach einer mittleren Verweilzeit von 0,5 bis 180 Minuten anteilig in die Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe überführt, hier flüchtige Komponenten als Kopfprodukt abführt und die Organoalkoxysiloxane als Sumpfprodukt erhält, wobei die Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe bei einer Sumpftemperatur von 50 bis 200 °C betrieben wird.

**[0019]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Gemische linearer, cyclischer und/oder netzartiger Organoalkoxysiloxane gemäß Formel I, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich sind. Unter linearen, cyclischen und/oder netzartigen Organoalkoxysiloxanen sollen hier insbesondere Strukturen mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad von 2 bis 30, vorzugsweise von 3 bis 8, besonders bevorzugt von 4 bis 6, verstanden werden.

**[0020]** Darüber hinaus kann das als Sumpfprodukt nach dem vorliegenden, kontinuierlichen Verfahren erhältliche Gemisch aus Organoalkoxysiloxanen gegebenenfalls einen geringen bzw. noch meßbaren Anteil monomeres Organoalkoxysilan enthalten.

**[0021]** Vorzugsweise setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren als Chlorsilane Tetrachlorsilan, Methyltrichlorsilan, Vinyltrichlorsilan (VTCS), Ethyltrichlorsilan, n-Propyltrichlorsilan (n-PTCS), i-Propyltrichlorsilan (i-PTCS),  $\gamma$ -Chlorpropyltrichlorsilan, i-Butyltrichlorsilan (i-BTCS), n-Butyltrichlorsilan (n-BTCS), Pentyltrichlorsilan, Hexyltrichlorsilan, Heptyltrichlorsilan, n-Octyltrichlorsilan (n-OCTCS), i-Octyltrichlorsilan (i-OCTCS), Hexadecyltrichlorsilan sowie Octadecyltrichlorsilan ein.

**[0022]** Ferner wird als Komponente (iii) Methanol oder Ethanol bevorzugt eingesetzt.

**[0023]** Dabei werden im erfindungsgemäßen Verfahren die Komponenten (i), (ii) und (iii) in der ersten Verfahrensstufe

vorzugsweise von 1 : (> 0,6 bis 0,9) : (1 bis 3), insbesondere in einem molaren Verhältnis von 1 : (0,8 bis 0,85) : (1,5 bis 2,5) eingesetzt.

[0024] Die mittlere Verweilzeit der Komponenten in der erfindungsgemäßen ersten Verfahrensstufe beträgt 0,5 bis 180 Minuten, vorzugsweise 1 bis 60 Minuten, besonders vorzugsweise 4 bis 30 Minuten, wobei die erste Verfahrensstufe geeigneterweise bei einer Temperatur von 20 bis 70 °C, insbesondere bei 40 bis 60 °C betrieben wird.

[0025] Nach der mittleren Verweilzeit ist die Reaktion in der Regel soweit fortgeschritten, um anteilig, d. h. kontinuierlich Rohprodukt aus der ersten Verfahrensstufe in die Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe zu überführen. Dabei kann man das Rohprodukt aus der ersten Verfahrensstufe vor Eintritt in die zweite Verfahrensstufe über einen Vorwärmer führen.

[0026] Es ist vorteilhaft, wenn man das Rohprodukt aus der ersten Verfahrensstufe der oberen Hälfte der Reaktions-Destillationskolonne zuführt. Jedoch kann man auch das Rohprodukt der ersten Stufe dem unteren Teil der Kolonne der zweiten Stufe zuführen.

[0027] Im Hinblick auf eine möglichst vollständige Veresterung ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren ferner von Vorteil, wenn man in den unteren Teil der Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe zusätzlich Alkohol in einem molaren Verhältnis von der Komponenten (i) : (iii) von 1 : (0,1 bis 100) einspeist.

[0028] Dabei fällt der beim vorliegenden Verfahren im Überschuß eingesetzte Alkohol geeigneterweise in der zweiten Verfahrensstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens am Kolonnenkopf als Alkoholfraction an.

[0029] Figur 1 gibt das Fließschema einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wieder.

[0030] Im allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren derart aus, daß man die Komponenten (i), (ii) und (iii) (vgl. beispielhaft Figur 1: 1, 2, 11) wohl dosiert dem Reaktor 4 der ersten Verfahrensstufe zuführt und bei einer Reaktionstemperatur von 0 bis 150 °C unter guter Durchmischung reagieren läßt, wobei Rohprodukt nach einer mittleren Verweilzeit von 0,5 bis 180 Minuten aus dem Reaktor der ersten Stufe anteilig, d. h. kontinuierlich entnommen und entsprechend durch Komponenten (i), (ii) und (iii) ersetzt werden kann. Der üblicherweise im Überschuß eingesetzte Alkohol kann sowohl die Aufgabe einer Reaktionskomponente als auch die eines Reaktionsmediums übernehmen. Bei der Umsetzung in der ersten Reaktionsstufe entstehende HCl kann bei der Hydrolyse, Veresterung sowie Kondensation des vorliegenden Verfahrens in vorteilhafter Weise katalytisch wirken und wird in der Regel über die Gasphase als Abgas abgeführt. Das aus der ersten Stufe kontinuierlich entnommene Rohprodukt wird vorzugsweise über einen Vorwärmer 9 geführt und in die Reaktions-Destillationskolonne 6 der zweiten Verfahrensstufe überführt, wobei das gewünschte Produkt, d. h. das Gemisch aus Organoalkoxysiloxanen als Produkt aus dem Kolonnensumpf 5 entnommen und die produktfremden Komponenten im wesentlichen über den Kopf 7, 8 der Kolonne abgeführt werden kann.

[0031] So kann in einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen, kontinuierlichen Verfahrens das Rohprodukt aus der ersten Stufe in den oberen Teil der Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Stufe geleitet und die zusätzliche Menge an Alkohol beispielsweise über den Verdampfer 10 in den unteren Teil der Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Stufe eingespeist werden, wobei im Rohprodukt vorhandene Chlorsilane und Chlorsiloxane im Gegenstrom mit Alkohol unter Abspaltung von HCl reagieren können. Der in der zweiten Verfahrensstufe am Kolonnenkopf anfallende Alkohol 3, der je nach Reaktionsführung HCl, Organochloralkoxysilane, Organotrialkoxysilane oder entsprechende Siloxane enthalten kann, wird geeigneterweise nach Kondensation der Kolonne 6 der zweiten Verfahrensstufe und/oder als Edukt in den Reaktor 4 der ersten Verfahrensstufe zurückgeführt.

[0032] Das Sumpfprodukt aus der zweiten Verfahrensstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann zusätzlich nachbehandelt werden. So kann man gegebenenfalls im Sumpfprodukt noch vorhandene monomere Organoalkoxysilane, Spuren von Alkohol oder Organochlorsilane beispielsweise über eine weitere, der Reaktions-Destillationskolonne nachgeschaltete Destillationseinheit oder über einen Dünnschichtverdampfer aus dem Produkt destillativ entfernen. Darüber hinaus sollten vorliegende Organoalkoxysiloxane der allgemeinen Formel I mindestens eine Gruppe R oder R' enthalten, welche von Alkoxy verschieden ist. Trüb- oder Schwebstoffe kann man geeigneterweise durch Filtration aus dem Produkt entfernen. Sollte eine Verringerung der Farbzahl des Produkts gewünscht sein, kann dies durch eine Behandlung des Produkts mit einem Absorptionsmittel, wie Aktivkohle oder Kieselsäure, erfolgen. Darüber hinaus kann man den Chloridgehalt des Organoalkoxysiloxangemischs durch Fällung mit Alkalien, wie Natriumalkoholate, Ammoniak oder Natron- bzw. Kalilauge, weiter gesenkt werden.

[0033] Besonders vorzugsweise stellt man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Gemische aus n-Propylmethoxysiloxanen, n-Propylethoxysiloxanen, Vinylmethoxysiloxanen, Vinylmethoxysiloxanen oder entsprechend gemischte n-Propyl/Vinylsiloxanocopolymere her, wobei diese Produkte sich insbesondere durch eine spezielle Zusammensetzung des Oligomerengemischs mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad von 2 bis 30, vorzugsweise von 3 bis 8, besonders bevorzugt von 4 bis 6, auszeichnen, so wie es beispielsweise im Detail aus der deutschen Parallelanmeldung mit dem Titel "n-Propylethoxysiloxane, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung" hervorgeht. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß der Inhalt der deutschen Parallelanmeldung mit dem Titel "n-Propylethoxysiloxane, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung" auch als Offenbarung der vorliegenden Anmeldung zu sehen ist.



[0034] Erfindungsgemäß erhaltene Gemische polykondensierter, vorzugsweise oligomerer Organoalkoxysilane sind in der Regel lösemittelfrei und mehr als 6 Monate lagerstabil und können vorteilhaft als Konzentrat, in verdünnter Form, beispielsweise als Lösung in Benzinkohlenwasserstoffen oder als alkoholische Lösung, vorzugsweise gelöst in Methanol, Ethanol und/oder in n- bzw. i-Propanol, oder in emulgierter Form, vorzugsweise als wäßrige Zubereitung sowohl in niedrigviskosem als auch in hochviskosem, pastösem Zustand, oder in wie auch immer gearteten Mitteln verwendet werden. So können erfindungsgemäße Organoalkoxysiloxangemische beispielsweise in einer wäßrigen und/oder alkoholischen Zubereitung unter Zusatz eines Verdickungsmittels zur Erzeugung pastöser Eigenschaften für die Behandlung von anorganischen Oberflächen, beispielsweise zur wasser-, öl-, schmutz- bzw. farbabweisenden oder korrosionverhindernden oder haftvermittelnden Ausstattung von Metall, Keramik, Baustoffen, Bauteilen und Bauwerken, wie Eisen, Stahl, Ziegel, Mauersteine, Naturstein, Beton, Kalksandstein, Marmor, Fliesen, Kunststein, Flachglas, Hohlglas, Verbundglas, Brücken, Dächer, Fassaden, um nur einige Beispiele zu nennen, verwendet werden.

[0035] Zudem können die erfindungsgemäß erhaltenen Siloxangemische für die Hydrophobierung und Oberflächenmodifizierung von Textilien, Leder, Zellulose- und Stärkeprodukten, für die Beschichtung von Glas- und Mineralfasern, zum Beispiel als Bindemittel oder als Zusatz zu Bindemittel, für die Oberflächenmodifizierung von Füllstoffen, für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Dispersionen und Emulsionen, als Haftvermittler, beispielsweise für die Verbesserung der Haftung organischer Polymere auf anorganischen Substraten, als Trennmittel, als Vernetzer oder als Zusatzstoff für Farben und Lacke verwendet werden.

[0036] Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

## Beispiele

### Beispiel 1

[0037] Kontinuierliche Herstellung eines n-Propylethoxysiloxangemischs (VPS 9892)

#### Beschreibung der Anlage

[0038] Versuchsanlage, vgl. Figur 1:

- 1 Vorlage Alkohol; 2-l-Glaskolben
- 2 Vorlage Chlorsilan(gemisch); 1-l-Glaskolben
- 3 Vorlage Rück-Alkohol; 100-ml-Tropftrichter
- 4 Reaktor; 2-l-Doppelmantelkolben, Ölthermostat beheizt
- 5 Kolonnensumpf; 2-l-Doppelmantelkolben, Ölthermostat beheizt
- 6 Kolonne; Länge: 150 cm, Ø: 28 mm, Füllung: Porzellansattelkörper Ø ca. 4 mm
- 7 Intensivkühler; Länge: 55 cm
- 8 Tiefkühler; Länge: 20 cm, mit Trockeneis/Isopropanol-Mischung gekühlt
- 9 Vorwärmer; Doppelmantel-Glasgefäß mit V = ca. 40 ml, Ölthermostat beheizt
- 10 Verdampfer; Doppelmantel-Glasgefäß mit V = ca. 20 ml, Ölthermostat beheizt
- 11 Vorlage Wasser/Alkohol-Gemisch; 500-ml-Glaskolben

- A PROMINENT-Membranpumpe "Gamma/4", Dosierleistung von 0,69 l/h  
 B PROMINENT-Membranpumpe "Gamma/4", Dosierleistung von 0,69 l/h  
 C PROMINENT-Membranpumpe "Gamma/4", Dosierleistung von 1,60 l/h  
 D PROMINENT-Membranpumpe "Gamma/4", Dosierleistung von 0,69 l/h  
 E PROMINENT-Membranpumpe "Gamma/4", Dosierleistung von 0,2 l/h

#### Temperaturführung

[0039]

- T Heizkreislauf (HKL) für Reaktor: 70 °C; T (Reaktor) ca. 50 °C  
 T HKL Verdampfer: 150 °C; T (Verdampfer) ca. 120 °C  
 T HKL Kolonnensumpf + 1. Schuß: 180 °C; T (Kolonnensumpf) ca. 160 °C  
 T HKL 2. + 3. Schuß: 100 °C; T (am 3. Kolonnenschuß) ca. 89 °C  
 T HKL Vorwärmer: 50 °C

Beschreibung der Ausführung

**[0040]** Chlorsilane werden zusammen mit Wasser und Rückethanol in den angegebenen Dosiermengen in den Reaktor (beheizt, gerührt) dosiert. Die Dosierung aus dem Reaktor über den Vorwärmer auf die Kolonne wird so eingestellt, daß sich im Reaktor eine Flüssigkeitsmenge von ca. 25 bis 200 ml befindet. Gleichzeitig wird Ethanol über den Verdampfer in der angegebenen Dosierung in den unteren Teil der Kolonne eingespeist. Das entstehende Abgas (HCl) wird abgeführt. Überschüssiges Ethanol und Chlorsilane (incl. Chloralkoxysilane und -siloxane sowie gelöste HCl) werden kondensiert und als Rückethanol dem Reaktor zugeführt. Aus dem Kolonnensumpf wird kontinuierlich Produkt entnommen, so daß sich ein konstanter Flüssigkeitsspiegel im Kolonnensumpf einstellt.

Edukte**[0041]**

PTCS (n-Propyltrichlorsilan, Reinheit = 99,3 FI-%)  
Destilliertes Wasser (Reinheit = 98,5 FI-%)

Dosierung**[0042]**

PTCS	ca. 1,45-1,65 mol/h
Ethanol	ca. 2,2 -3,4 mol/h
Rückethanol	ca. 3,0 -3,4 mol/h
Destilliertes Wasser	ca. 0,98 - 1,28 mol/h

Nachbehandlung

**[0043]** Das Produkt enthält noch geringe Mengen Chlorid, beispielsweise in Form von n-Propylethoxychlorsiloxanen. Die Zugabe der stöchiometrischen Menge ethanolischer Natronlauge führt zur Ausfällung von NaCl, welches über eine Drucknutsche abfiltriert werden kann. Überschüssiges Ethanol wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Dadurch steigt der Flammpunkt des Produkts.

Charakterisierung des Produkts (Werte in Klammern ohne Nachbehandlung)**[0044]**

Flammpunkt	89 °C (40 °C)
SiO <sub>2</sub> -Gehalt	41,3 % w/w
Viskosität	4,8 mPa s
Hydrolysierbares Chlorid	< 10 ppm (461 mg/kg)
Farbzahl	10 Apha

**Beispiel 2**

**[0045]** Kontinuierliche Herstellung eines Vinylethoxysiloxangemischs (DS 6498)

Beschreibung der Anlage

**[0046]** Versuchsapparatur wie in Beispiel 1 beschrieben.

Temperaturführung**[0047]**

T Heizkreislauf (HKL) für Reaktor: 70 °C; T (Reaktor) ca. 50 °C

## EP 1 205 505 A2

T HKL Verdampfer: 150 °C; T (Verdampfer) ca. 120 °C  
T HKL Kolonnensumpf + 1. Schuß: 180 °C; T (Kolonnensumpf) ca. 160 °C  
T HKL 2. + 3. Schuß: 100 °C; T (am 3. Kolonnenschuß) ca. 87 °C  
T HKL Vorwärmer: 50 °C

### Beschreibung der Ausführung

[0048] Wie Beispiel 1 mit folgendem Unterschied:

### Edukte

[0049]

VTCS (Vinyltrichlorsilan, Reinheit = 99,1 FI-%)	emisch 1 : 1 mit Ethanol zudosiert)
Ethanol (Reinheit = 98,5 FI-%)	
Destilliertes Wasser (wird im G	

### Dosierung

[0050]

VTCS	ca. 1,4 mol/h
Ethanol	ca. 1,8 mol/h
Rückethanol	ca. 3,4 mol/h
Destilliertes Wasser	ca. 1,25 mol/h

### Nachbehandlung

[0051] Das Produkt enthält noch geringe Mengen Chlorid, beispielsweise in Form von Vinylethoxychlorsiloxanen. Die Zugabe der stöchiometrischen Menge ethanolischer Natronlauge führt zur Ausfällung von NaCl, welches über eine Drucknutsche abfiltriert werden kann. Überschüssiges Ethanol wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Dadurch steigt der Flammpunkt des Produkts.

### Charakterisierung des Produkts (ohne Nachbehandlung)

[0052]

SiO <sub>2</sub>	47,1 %
Viskosität	4,9 mPa s
Hydrolysierbares Chlorid	18 mg/kg
Farbzahl	45
Dichte	1,030 g/cm <sup>3</sup>

### Beispiel 3

[0053] Kontinuierliche Synthese von n-Propylvinylethoxysiloxan-Cokondensat (DS 6598)

### Beschreibung der Anlage

[0054] Versuchsanlage wie in Beispiel 1 beschrieben.

### Temperaturführung

[0055]

T Heizkreislauf (HKL) für Reaktor: 70 °C; T (Reaktor) ca. 50 °C

## EP 1 205 505 A2

T HKL Verdampfer: 150 °C; T (Verdampfer) ca. 112 °C  
T HKL Kolonnensumpf + 1. Schuß: 180 °C; T (Kolonnensumpf) ca. 168 °C  
T HKL 2. + 3. Schuß: 100 °C; T (am 3. Kolonnenschuß) ca. 85 °C  
T HKL Vorwärmer: 50 °C

### Beschreibung der Ausführung

[0056] Wie Beispiel 1 mit folgendem Unterschied:

### Edukte

[0057]

VTCS (Vinyltrichlorsilan, Reinheit = 99,1 FI-%)  
PTCS (n-Propyltrichlorsilan, Reinheit = 99,3 FI-%)  
Ethanol (Reinheit = 98,5 FI-%)  
Destilliertes Wasser (wird im Gemisch 1 : 1 mit Ethanol zudosiert)  
VTCS und PTCS werden im Gemisch zugegeben, molares Mischungsverhältnis: 1 mol VTCS : 0,95 mol PTCS

### Dosierung

[0058]

Chlorsilangemisch	ca. 2,0 mol/h
Ethanol	ca. 3,0 mol/h
Rückethanol	ca. 4,5 mol/h
Destilliertes Wasser	ca. 1,65 mol/h

### Nachbehandlung

[0059] Das Produkt enthält noch geringe Mengen Chlorid, beispielsweise in Form von Vinyl/n-Propylethoxychlorsiloxanen. Die Zugabe der stöchiometrischen Menge ethanolischer Natronlauge führt zur Ausfällung von NaCl, welches über eine Drucknutsche abfiltriert werden kann. Überschüssiges Ethanol wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Dadurch steigt der Flammpunkt des Produkts.

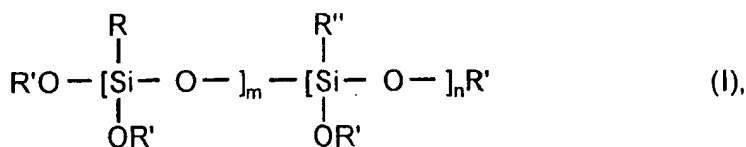
### Charakterisierung des Produkts (ohne Nachbehandlung)

[0060]

SiO <sub>2</sub>	43,2 %
Viskosität	4,1 mPa s
Hydrolysierbares Chlorid	163 mg/kg
Farbzahl	15
Freies Ethanol	0,7 Gew.-%
Dichte	0,995 g/cm <sup>3</sup>

### Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Gemisches von Organoalkoxysiloxanen der allgemeinen Formel I



worin Gruppen R und R'' gleich oder verschieden sind und Methyl, Ethyl, Vinyl, n-Propyl, i-Propyl,  $\gamma$ -Chlorpropyl, n-Butyl, i-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, n-Hexyl, i-Hexyl, n-Heptyl, i-Heptyl, n-Octyl, i-Octyl, Hexadecyl, Octadecyl oder Alkoxy bedeuten, R' eine Methyl- oder Ethylgruppe darstellt, n und m gleich oder verschieden sind und eine Zahl von 0 bis 20 darstellen, mit der Maßgabe  $(n+m) \geq 2$ ,

indem man in einer ersten Verfahrensstufe die Komponenten (i) Organotrichlorsilan oder ein Gemisch aus Organotrichlorsilanen oder ein Gemisch aus mindestens einem Organotrichlorsilan und Tetrachlorsilan, (ii) Wasser und (iii) Alkohol in einem molaren Verhältnis (i): (ii): (iii) von 1 : (0,59 bis 0,95) : (0,5 bis 100) zusammenbringt, bei einer Temperatur von 0 bis 150 °C reagieren läßt, gleichzeitig Chlorwasserstoff aus dem System entfernt und Rohprodukt nach einer mittleren Verweilzeit von 0,5 bis 180 Minuten anteilig in die Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe überführt, hier flüchtige Komponenten als Kopfprodukt abführt und die Organoalkoxysiloxane als Sumpfprodukt erhält, wobei die Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe bei einer Sumpftemperatur von 50 bis 200 °C betrieben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

**dadurch gekennzeichnet,**

**daß** man als Organotrichlorsilan Methyltrichlorsilan, Vinyltrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan, n-Propyltrichlorsilan, i-Propyltrichlorsilan,  $\gamma$ -Chlorpropyltrichlorsilan, i-Butyltrichlorsilan, n-Butyltrichlorsilan, Pentyltrichlorsilan, Hexyltrichlorsilan, Heptyltrichlorsilan, n-Octyltrichlorsilan, i-Octyltrichlorsilan, Hexadecyltrichlorsilan oder Octadecyltrichlorsilan einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

**dadurch gekennzeichnet,**

**daß** man als Alkohol (iii) Methanol oder Ethanol einsetzt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

**dadurch gekennzeichnet,**

**daß** man die Komponenten (i), (ii) und (iii) in einem molaren Verhältnis von 1 : ( $\geq 0,6$  bis 0,9) : (1 bis 3) einsetzt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

**dadurch gekennzeichnet,**

**daß** man anteilig Rohprodukt nach einer mittleren Verweilzeit von 1 bis 60 Minuten aus der ersten Verfahrensstufe in die Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe überführt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,

**dadurch gekennzeichnet,**

**daß** man das Rohprodukt aus der ersten Verfahrensstufe vor Eintritt in die zweite Verfahrensstufe über einen Vorwärmer führt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,

**dadurch gekennzeichnet,**

**daß** man das Rohprodukt aus der ersten Verfahrensstufe der oberen Hälfte der Reaktions-Destillationskolonne zuführt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

**dadurch gekennzeichnet,**

**daß** man in den unteren Teil der Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe zusätzlich Alkohol in einem molaren Verhältnis der Komponenten (i) : (iii) von 1 : (0,1 bis 100) einspeist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

**dadurch gekennzeichnet,**

**daß** man die in der zweiten Verfahrensstufe am Kolonnenkopf anfallende Alkoholfraktion nach Kondensation in die Reaktions-Destillationskolonne der zweiten Verfahrensstufe und/oder in die erste Verfahrensstufe zurückführt.

- 5 10. Gemisch linearer, cyclischer und/oder netzartiger Organoalkoxysiloxane gemäß Formel I, erhältlich nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9.
- 10 11. Verwendung eines Gemischs von Organoalkoxysiloxanen nach Anspruch 10 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Konzentrat, in verdünnter Form, in emulgierter Form oder in Mitteln für die Behandlung von anorganischen Oberflächen.
- 15 12. Verwendung nach Anspruch 11 für die Behandlung einer anorganischen Oberfläche, für die wasser-, öl-, schmutz- und/oder farbabweisende oder korrosionverhindernde oder haftvermittelnde Ausstattung von Metall, Keramik, Kunststein, Glas, Baustoffen, Bauteilen und Bauwerken, für die Hydrophobierung und Oberflächenmodifizierung von Textilien, Leder, Zellulose- und Stärkeprodukten, für die Beschichtung von Glas- und Mineralfasern, als Bindemittel, als Zusatz zu Bindemittel, für die Oberflächenmodifizierung von Füllstoffen, für die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Dispersionen und Emulsionen, als Haftvermittler, als Trennmittel, als Vernetzer sowie als Zusatzstoff für Farben und Lacke.

20

25

30

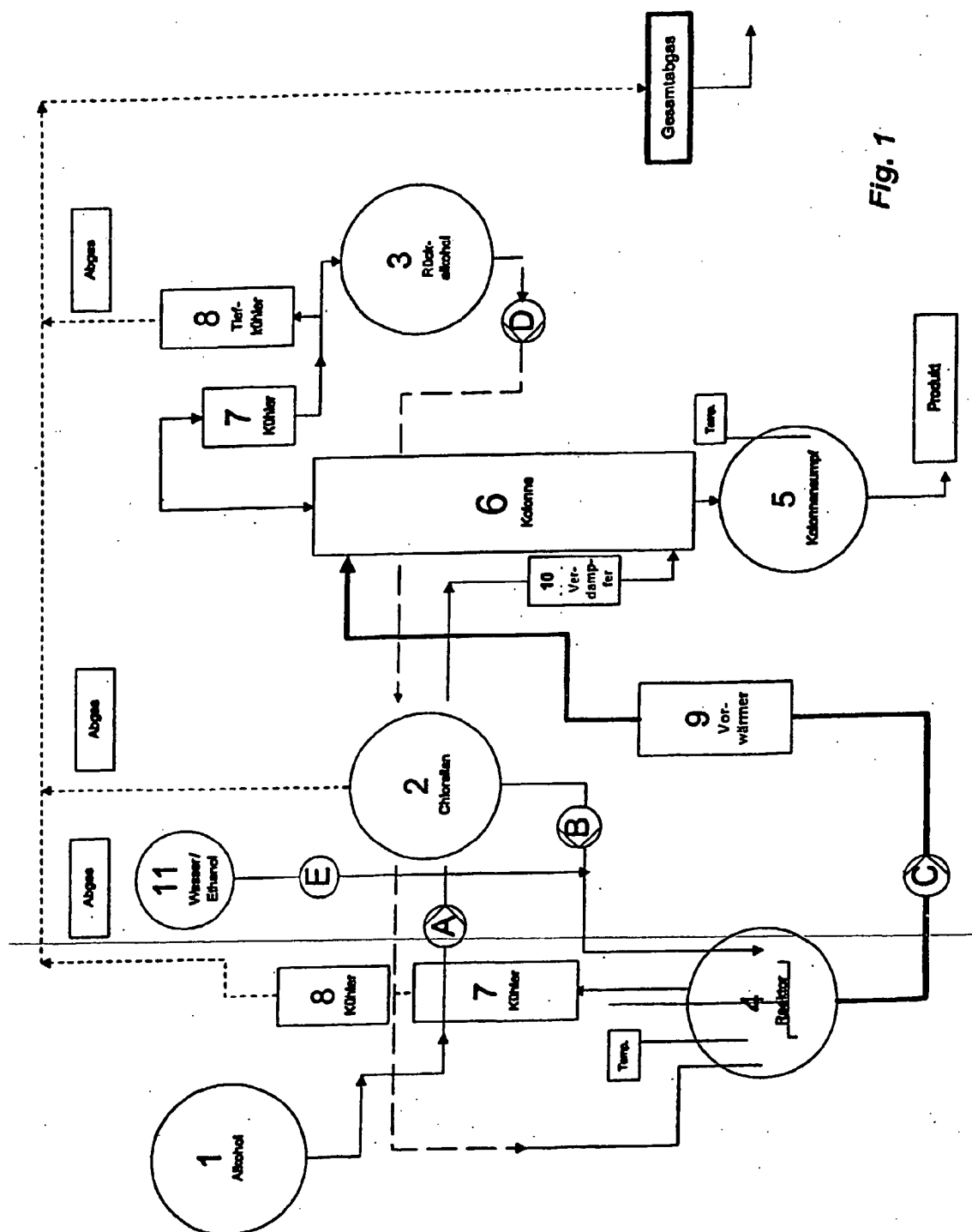
35

40

45

50

55



**Fig. 1**





(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 205 505 A3**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:  
22.01.2003 Patentblatt 2003/04

(51) Int Cl.7: **C08G 77/06, C07F 7/08**

(43) Veröffentlichungstag A2:  
15.05.2002 Patentblatt 2002/20

(21) Anmeldenummer: **01122999.4**

(22) Anmeldetag: **26.09.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(71) Anmelder: **Degussa AG**  
**40474 Düsseldorf (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Standke, Burkhard, Dr.**  
**79540 Lörrach (DE)**  
• **Horn, Michael, Dr.**  
**79618 Rheinfelden (DE)**

(30) Priorität: **14.11.2000 DE 10056343**

**(54) Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Organoalkoxysiloxanen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein spezielles Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Gemischs von Organoalkoxysiloxanen, ausgehend von (i) einem Organotrichlorsilan oder einem Gemisch von Organotrichlorsilanen oder einem Gemisch aus mindestens einem Organotrichlorsilan und Tetrachlorsilan, (ii)

Wasser und (iii) Alkohol.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung Gemische von Organoalkoxysiloxanen, die nach dem kontinuierlichen Verfahren erhältlich sind sowie die Verwendung solcher Gemische.

**EP 1 205 505 A3**



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (InI.CI.7)
X	GB 674 137 A (MONSANTO CHEMICALS) 18. Juni 1952 (1952-06-18) * Seite 1, Zeile 51 - Seite 1, Zeile 79 * * Seite 2, Zeile 87 - Seite 2, Zeile 94 * ---	1-12	C08G77/06 C07F7/08
X	US 3 792 071 A (BAUER I ET AL) 12. Februar 1974 (1974-02-12) * Spalte 1, Zeile 23 - Spalte 2, Zeile 68; Ansprüche 1-7 * ---	1-12	
X	US 4 506 087 A (FISCHER PETER ET AL) 19. März 1985 (1985-03-19) * Spalte 1, Zeile 59 - Spalte 2, Zeile 4; Beispiel 2 * ---	1-12	
X	EP 0 650 968 A (NUENCHRITZ CHEMIE GMBH) 3. Mai 1995 (1995-05-03) * das ganze Dokument * ---	1-12	
X,D	US 4 226 793 A (KOETZSCH HANS-JOACHIM ET AL) 7. Oktober 1980 (1980-10-07) * Spalte 2, Zeile 27 - Spalte 2, Zeile 40; Anspruch 8; Beispiele 7,8 * -----	1-12	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (InI.CI.7)  C07F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>25. November 2002</b>	Prüfer <b>Kolitz, R</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument  & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 (3/02) (P04023)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 2999

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts an.  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

25-11-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
GB 674137	A	18-06-1952	LU	30322 A	
US 3792071	A	12-02-1974	DE	2061189 A1	15-06-1972
			AU	468849 B	22-01-1976
			AU	3666871 A	14-06-1973
			BE	776510 A1	12-06-1972
			CA	959854 A1	24-12-1974
			FR	2117649 A5	21-07-1972
			GB	1357624 A	26-06-1974
			IT	945352 B	10-05-1973
			JP	51028621 B	20-08-1976
			NL	7116742 A	13-06-1972
US 4506087	A	19-03-1985	DE	3236628 A1	05-04-1984
			AT	40371 T	15-02-1989
			DD	210281 A5	06-06-1984
			DE	3379045 D1	02-03-1989
			EP	0107765 A2	09-05-1984
			JP	1866347 C	26-08-1994
			JP	5049675 B	26-07-1993
			JP	59088492 A	22-05-1984
EP 0650968	A	03-05-1995	DE	4336600 C1	20-10-1994
			EP	0650968 A1	03-05-1995
US 4226793	A	07-10-1980	DE	2744726 A1	12-04-1979
			CA	1124258 A1	25-05-1982
			FR	2405262 A1	04-05-1979
			GB	2005287 A ,B	19-04-1979
			JP	1416496 C	22-12-1987
			JP	54061296 A	17-05-1979
			JP	62000918 B	10-01-1987
			NL	7810033 A ,B,	09-04-1979
			NO	783361 A ,B,	06-04-1979
			SE	442203 B	09-12-1985
			SE	7810401 A	06-04-1979

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

